

# 公開特許公報



特許庁長官 三宅 幸夫 殿

特 許 願 (2)

昭和49年9月27日

①特開昭 49-53945

④公開日 昭49.(1974) 5.25

②特願昭 47-97561

②出願日 昭47.(1972) 9.27

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6970 48

25(1)D41

6660 48

25(1)A232.42

7133 45

26(5)E12

6358 47

42 D11

1 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2 発明者

住 所 滋賀県大津市本郷町1800番地の1  
氏 名 吉 川 薫 (ほか5名)

3 特許出願人

郵便番号 500-0000  
住 所 大阪府北区富島浜通2丁目8番地  
名 称 (216) 東洋紡績株式会社  
代表者 河 崎 邦 夫

4 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通	1 行刷版
(2) 図 面 本	1 通	1 字訂正

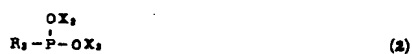
明 細 書

1 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2 特許請求の範囲

ポリアミドに、(A)一般式



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  は  $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  の各基またはアルカリ金属、あるいは各式中の  $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  と  $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)で示されるホスフィン酸化合物(1)、置換ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、置換ホスホン酸化合物(4)から選ばれた1種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして80~1000重量ppmと(5)一般式

化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、置換ホスホン酸化合物(4)から選ばれた1種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして80~1000重量ppmと(5)一般式



(ただし、Zはアルカリ金属、 $\text{R}_8$  は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、または- $\text{GOZ}$ 、Zは水素、アルカリ金属)のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(4)の1~5倍モルと(6)0-フェニレンジアミンおよび/またはその誘導体をポリアミドに対して0.01~2重量%と配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドに製造するリン化合物、アルカリ化合物

およびオーフェニレンジアミンおよび／またはこれらの誘導体を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンアジペイド、ポリカシリレンアジペイド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。それゆえ、これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上の温度で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミ

ドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ピロ亜燐酸塩（特公昭48-11836）、有機ホスフィン酸のアミド化合物（特公昭48-30067）、亜リン酸のモノもしくはジエステルのマグネシウム塩（特公昭48-12986）、亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩（特公昭48-38351）、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩（特公昭48-38352）などが知られている。これらの添加剤の効果を本発明の実施例に用いるゲル化判定法に従つて判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められてもゲル化時間が1.2～1.8倍延長する程度であり、このような程度では工業生産におけるゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミ

ドのゲル化防止方法について鋭意検討した結果、ポリアミドに、(A)一般式



（ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  は  $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$  の各基またはアルカリ金属、あるいは各式の  $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  と  $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい）で示されるホスフィン酸化合物(1)、酸ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、亜リン酸化合物(4)から選ばれた1種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして80～1000重量ppmと(B)一般式



(B)

（ただし、Zはアルカリ金属、 $\text{R}_8$  は水素アルキル基、アリール基、シクロアルキル基または式  $-\text{O}-\text{OZ}_9$  は水素またはアルカリ金属）のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(A)の1～5倍モルと(0)オーフェニレンジアミンおよび／またはその誘導体をポリアミドに対して0.01～2重量%と配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制され、該溶融重合、紡糸または成形などの操作安定性が非常に向上することを見出した。

本発明者らは先にかかるリン化合物とアルカリ金属化合物を組合わせた安定剤をポリアミドに添加することにより著しいゲル化防止作用を得ることを見出したが、本発明ではこれにさらにオーフェニレンジアミンおよび／またはその誘導体を添加することによつて、いつそう大きなゲル化防止効果を得ることに成功したものである。

一般にポリアミドのゲル化は主として溶融重合体のアミノ末端基同士が反応して、その結果脱アンモニアを起して二級アミンを生じ、これが重合体間の架橋点となつて網状化することにより生成すると考えられており、本発明者らも二級化したアミンの存在を分析により認めた。従つて、ポリアミドのゲル化を抑制するためにはできる限りアミノ末端基を少なくすればよいはずである。このような対策としてはモノまたはジカルボン酸を用いてアミノ末端基を封鎖し、ゲル化を抑制する方法も考えられたが、このようにして作成したポリアミド繊維は、アミノ末端基が少ないゆゑに酸性染料による染色性が非常に悪くなり好ましくない。

ところが〇-フェニレンジアミンおよび/またはその誘導体を更に添加した本発明のポリアミドはアミノ末端基が増加し、酸性染料に対してきわめて染まり易くなり、加えてアミノ末端基が多いにもかかわらず、溶融状態

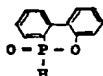
における重合体のゲル化を抑制する作用を有する。特に該ポリアミドの重合合最終工程を減圧下で完了する場合に使用すれば特に顕著な効果を発揮することが認められた。

本発明で使用する〇-フェニレンジアミン誘導体としては、*N*-メチル-〇-フェニレンジアミン、*N*-メチル-〇-フェニレンジアミン、*N,N*-ジメチル-〇-フェニレンジアミン、*N,N*-ジメチル-〇-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-〇-フェニレンジアミンまたは高温時に分解して上記物質を生成するものが挙げられる。

〇-フェニレンジアミンおよび/またはその誘導体は重合体に対して0.01~2重量%添加する必要があり、特に好ましい量としては0.1~1.0重量%である。0.01%未満ではゲル化防止に充分な効果を得ず、2重量%を越えると紡糸操縦性が不安定になる。

本発明で使用するもののできるリン化合物の一例を示すと、ホスフィン酸化合物および

亜ホスホン酸化合物としてフェニル亜ホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、式



または



水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物などがある。またホスホン酸化合物および亜リン酸化合物の例としてフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、亜リ

ン酸水素(1)ナトリウム、亜リン酸水素(2)ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウムなどがあげられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明で使用するリン化合物の添加量はリンとして50重量ppm未満であるとゲル化防止の効果は乏しく、また1000重量ppmを超えてもゲル化防止効果に限界があり、かつ不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量はポリアミドに対し、リンとして100~500重量ppmである。またあわせて添加すべき全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン化合物の3~4倍モルが好適である。全アルカリ量がリンの量に対し

て等モル濃度になると粘度が高くなるが、ゲル化が促進し、反対に等モルを超えると粘度が充分に上らず、かつ特に減圧系ではゲル化が促進され不溶解である。

本発明で使用する前述の(A)、(B)、(C)の3種の添加剤のほかに、触媒剤、粘度安定剤、耐光剤および/あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。

本発明で適用されるポリアミドとしては、たとえばポリヘキサメチレンアジペミド、ポリヘキサメチレンセバミド、ポリキシリレンアジペミド、ポリキシリレンセバミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリパラキシリレンドデカミド、ポリシクロヘキサシビスメチレンドデカミドなどのジアミン・ジカルボン酸の重合型ポリアミドおよびそれらを構成するモノマー・ナイロン塩を用いた共重合体および/またはブレンド体が含まれる。

本発明に使用するリン化合物、アルカリ化合物

および前記(D)のオーフエニレンジアミン系化合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶解混合するかもしくは該重合体を含む溶液に添加混合してもよい。またリン化合物、アルカリ化合物、フェニレンジアミン系化合物を異なつた工法で別々に添加してもよい。添加の有無および添加の時期によつてそれぞれ得られた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

本発明の重合法による時は結晶の溶解性が良好で、繊維のよし度も少なく、酸性染料による染色性がすぐれている。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体1grを9.8%硫酸100ccに溶解したものを100ccの恒温槽にてオストワルド粘度計を使用して測定した粘度の値と9.8%硫酸のみの場合の粘度の値の比で表わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一室ス

チーム気流下で加熱し、98~100%硫酸に不溶の重合体が生じはじめまでの加熱時間(時間)をいう。また硫酸に不溶の重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行をつた。すなわち重合体を10~20メッシュに粉砕し、これを0.1gr秤取し、フラスコに入れ、これに98~100%硫酸20ccを加えて浸漬静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間後でも膠濁状態に止まり、均一な硫酸溶液とはならない。そこでこの不溶性膠濁重合体の存在の有無でゲル化したか否かを判定評価した。

#### 実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩500gr、蒸留水1000grおよび表1に示す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、真空置換後加熱して内圧が10.4/㎍になるように水を溜安しながら加熱を続け、内圧が2.0/

になるまで90分間で内圧を10.4/㎍から大気圧まで徐々に放圧し、さらに同温度、同圧力(常圧)で1時間保持して常圧重合した。また減圧重合する場合には、前記放圧によつて常圧到達後30分間を要して100mmHgに減圧し、さらに同温度、同圧力で30分間保持した。このようにしてそれぞれ重合を完了した後、常圧によつて重合体を得出し、これを冷却バスを通し、更にチップカッターを使つて小片に切断した。

このようにして得られた重合体の溶液粘度および270℃で常圧スチーム気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表1に示す。表1より、概ね同じ溶液粘度の重合体であっても、オーフエニレンジアミン、リン化合物およびアルカリ化合物の量を添加した試料は、ゲル化防止効果が非常に優れていることがわかる。

となるため、ノズル交換や紡糸機内の掃除を行わねばならなかつた。一方ゲル化防止剤入り重合体は紡糸延伸性がよいため良好で、約10日間連続紡糸しても、なおノズル部での糸切れがほとんど起らず、ノズル背圧の上昇も殆んど示さなかつた。また延伸糸100万米あたりのよし数検査をスリット法により行なつた結果、表2のとおりであつた。

表2 延伸糸100万米あたりよし数

紡糸時間 (時間)		18	182
ゲル化 防止剤	あり	3	—
	なし	2	5

特許出願人 東洋紡織株式会社

(自発) 手続補正書

昭和48年3月10日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 事件の表示

昭和47年特許第07561号

2 発明の名称

ポリアミド系繊維物のゲル化防止方法

3 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

(316) 東洋紡織株式会社

代表者 河崎 邦夫

4 補正の対象

明 細 書

5 補正の内容

- (1) 2頁5行「(3)」を削除する。
- (2) 6頁1行「(4)」を削除する。

6 前記以外の発明者

住所 シガケンオオフ シンカサ オオサカ  
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1  
氏名 坂 本 千 秋  
住所 シガケンオオフ シンカサ オオサカ  
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1  
氏名 水 井 博  
住所 シガケンオオフ シンカサ オオサカ  
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1  
氏名 中 田 元